



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C08J 11/10, 11/24 // C08L 67:06	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/26812 (43) Date de publication internationale: 24 novembre 1994 (24.11.94)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00590 (22) Date de dépôt international: 18 mai 1994 (18.05.94) (30) Données relatives à la priorité: 93/06070 19 mai 1993 (19.05.93) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PIRAS, Antioco [FR/FR]; 31, rue Auguste-Blanche, F-92800 Puteaux (FR). BRIGODIOT-IGNAZI, Maryvonne [FR/FR]; 40-42, rue Camille-Pelletan, F-92290 Chatenay-Malabry (FR). LALOT, Thierry [FR/FR]; 6, rue Octave-Longuet, F-91170 Viry-Chatillon (FR). (74) Mandataire: CHAILLOT, Geneviève; Cabinet Chaillot, 16-20, avenue de l'Agent Sarre, Boîte postale No 74, F-92703 Colombes Cédex (FR).		(81) Etats désignés: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, LV, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, UA, US, VN, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE DEGRADATION OF WASTES OF UNSATURATED POLYESTERS IN ORDER TO RECYCLE SUCH WASTES (54) Titre: PROCEDE DE DEGRADATION DE DECHETS DE POLYESTERS INSATURES EN VUE DE LEUR RECYCLAGE (57) Abstract <p>In order to degrade the wastes of unsaturated polyesters comprised of mixtures, in a non-copolymerized condition, obtained as fabrication wastes, of unsaturated polyester, of at least one cross-linking monomer, of at least one free radical-forming catalyst and, optionally, of at least one mineral load and/or of at least one reinforcement agent of the fiber type and/or conventional additives and adjuvants, or yet consisting of those same mixtures, charged and reinforced, in a copolymerized condition, obtained as wastes, rejects or end-of-life parts, the wastes to be treated are reduced into small particles, the thus devided wastes are then suspended in a medium comprising water and/or at least one alcohol, and the reaction of said wastes with the water and/or the alcohol or alcohols is conducted in the presence of, as catalyst, at least one enzyme whose active site recognizes the ester function of the polyester or polyesters subjected to the treatment in the treatment medium up to the production of products of low molecular mass, which may be used again in conventional applications.</p> (57) Abrégé <p>Pour dégrader des déchets de polyesters insaturés, constitués par des mélanges à l'état non-copolymérisé, obtenus comme rebuts de fabrication, de polyester insaturé, d'au moins un monomère de réticulation, d'au moins un catalyseur de formation de radicaux libres, et, le cas échéant, d'au moins une charge minérale et/ou d'au moins un agent de renforcement de type fibre et/ou des additifs et adjuvants usuels, ou encore par ces mêmes mélanges, chargés et renforcés, à l'état copolymérisé, obtenus comme rebuts, pièces défectueuses ou pièces en fin de vie, on réduit les déchets à traiter en petites particules, on met en suspension les déchets divisés dans un milieu comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool, et on conduit la réaction de ces déchets avec l'eau et/ou le ou les alcools en présence, comme catalyseur, d'au moins une enzyme dont le site actif reconnaît la fonction ester du ou des polyesters soumis au traitement dans le milieu de traitement, jusqu'à obtention de produits de masse moléculaire faible, à nouveau utilisables dans des applications classiques.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

PROCEDE DE DEGRADATION DE DECHETS DE POLYESTERS INSATURES EN
VUE DE LEUR RECYCLAGE

La présente invention concerne le domaine des polyesters insaturés, lesquels sont utilisés dans de nombreux domaines d'application, en particulier pour le moulage d'objets renforcés par des fibres de verre, comme des pièces automobiles, des éléments de mobilier de salles de bain, des coffres pour appareils électriques, des éviers de cuisine, des coques de bateaux, etc. Plus particulièrement, la présente invention concerne le traitement de déchets de pièces semi-finies ou finies en ces polyesters pour les dégrader, dans le but de réutiliser les produits de dégradation de plus faible masse moléculaire.

Ces déchets se présentent à l'état non-copolymérisé (non-réticulé) ou copolymérisé (réticulé), selon le stade de la fabrication des pièces moulées en polyester auquel ils sont récupérés, et à l'état copolymérisé (réticulé) lorsque ce sont des déchets de pièces en fin de vie.

On connaît par le brevet WO-92/04392 des polymères contenant, à titre de motifs réticulants, des unités diester d'un type particulier, stables en l'absence d'enzymes et dégradables par des estérases dans l'environnement naturel pour former des produits non toxiques même si les éléments structuraux (squelette) du polymère conservent leur intégrité. Il s'agit donc là de construire des polymères biodégradables par nature et non pas de dégrader des déchets de polyesters qui, a priori, ne sont pas biodégradables.

Le brevet US-A-4 722 948 décrit un mastic biodégradable "in vivo" pour implants, durcissable aux températures physiologiques, comprenant un polyester insaturé formé à partir d'acide(s) biocompatible(s) et d'un alcool, de vinylpyrrolidone, d'une charge et d'un initiateur de radicaux libres capable d'amorcer la réticulation.

La demande de brevet JP-A-52/082 773 décrit la dégradation, au moyen de certaines lipases et/ou enzymes, de polyesters aliphatiques saturés (adipates) ou aromatiques (phtalates) sources de déchets plastiques, en particulier le

polyéthylène téréphtalate. Les polymères soumis à décomposition biochimique selon ce document ne contiennent pas de monomère réticulant copolymérisable.

Les polyesters insaturés concernés par la présente invention sont préparés en condensant au moins un acide dicarboxylique ou son anhydride à insaturation éthylénique en alpha, bêta ou des mélanges de ces derniers avec au moins un dialcool ou oxyde d'alkylène. Comme exemples d'acides ou d'anhydrides dicarboxyliques non saturés, on peut citer
10 l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide citraconique et l'acide chloromaléique. On peut remplacer une faible proportion de l'acide dicarboxylique non saturé (jusqu'à 25 moles pour cent), par des acides dicarboxyliques saturés, tels que les acides ortho-phtalique,
15 isophtalique, téréphtalique, succinique, adipique, sébacique, méthyl succinique, etc, ou des anhydrides d'acides dicarboxyliques saturés, tels que l'anhydride phtalique. Les dialcools ou oxydes d'alkylène mis en oeuvre sont par exemple le 1,2-propanediol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, l'éthylène glycol, le 1,3-butanediol, le 1,4-butanediol, le néopentyl glycol, le triéthylène glycol, le tripropylène glycol, l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène. De préférence, le polyester insaturé a un facteur de poids moléculaire par double liaison compris entre 142 et
20 215 environ, de préférence entre 147 et 186. Sa masse moléculaire peut varier entre 350 et 5 000 environ, sa teneur en eau n'est de préférence pas supérieure à 3 000 ppm environ. Les poly (fumarate de propylène), poly (fumarate d'éthylène et de propylène), poly (fumarate de dipropylène),
25 poly (fumarate de propylène et de dipropylène) et poly (isophtalate/fumarate de propylène), sont plus particulièrement préférés.

Sont aussi concernés par la présente invention des polyesteruréthanes obtenus par réaction d'un polyester glycol
35 - tel que précédemment défini - et d'un polyisocyanate, généralement un diisocyanate organique, tels que par exemple ceux décrits par le brevet US-A-4 280 979. De tels

polyesteruréthanes peuvent en outre être modifiés par l'incorporation d'un composé azoté polyfonctionnel ayant au moins un atome d'hydrogène actif sur chacun des atomes d'azote, tel que décrit dans le brevet US-A-5 153 261. Ils peuvent aussi être modifiés par l'incorporation d'un (alk)acrylate d'hydroxyle comme par exemple dans le brevet FR-A-2 696 751 et le brevet WO-A-94/06 841. Ces polyesteruréthanes modifiés sont aussi concernés par la présente invention.

Immédiatement après sa synthèse, le polyester insaturé est stabilisé (en général par addition d'hydroquinone), puis mélangé avec au moins un monomère de copolymérisation afin de générer une structure réticulée. De tels monomères sont, de façon connue, le styrène, les styrènes substitués comme le vinyl toluène ou le tertibutylstyrène, les esters d'alkyle inférieur (C_1 à C_8) d'acide acrylique ou méthacrylique, l'alphaméthylstyrène, les acrylates et méthacrylates cycloaliphatiques, aromatiques et bi-cycliques, les styrènes halogénés comme le chlorostyrène et le dichlorostyrène, le phtalate de diallyle, le maléate de diallyle, le fumarate de diallyle, le cyanurate de triallyle, l'acétate, le crotonate et le propionate de vinyle, le divinyléther, les diènes conjugués tels que le butadiène-1,3, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylidène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-hexényl)-2-norbornène, le 1,5-cyclooctadiène, le bicyclo [2,2,2]octa-2,5-diène, le cyclopentadiène, le 4,7,8,9-tétrahydroindène et l'isopropylidène tétrahydroindène, et les nitriles insaturés tels que l'acrylonitrile et le méthacrylonitrile ainsi que les (méth)acrylates de polyol comme les diacrylates et diméthacrylates de l'éthylène glycol, du propylène glycol, du 1,3-butanediol, du 1,4-butanediol, du 1,6-hexanediol, du néopentyl-glycol, du 1,4-cyclohexane-diol, du 1,4-cyclohexane-diméthanol, du 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, du

2-éthyl-2-méthyl-1,3-propanediol, du 2,2-diéthyl-1,3-propanediol, du diéthylèneglycol, du dipropylèneglycol, du triéthylèneglycol, du tripropylèneglycol, du tétraéthylèneglycol, du tétrapropylèneglycol, du triméthyloléthane, du triméthylolpropane, du glycérol, du pentaérythritol, les triacrylates et les triméthacrylates du triméthyloléthane, du triméthylolpropane, du glycérol, du pentaérythritol, les tétraacrylates et tétraméthacrylates du pentaérythritol, les di(méth)acrylates à hexa(méth)acrylates du dipentaérythritol, les poly(méth)acrylates de polyols mono- ou polyéthoxylés ou mono- ou polypropoxylés tels que le triacrylate et le triméthacrylate du triméthylolpropane triéthoxylé, du triméthylolpropane tripropoxylé, le triacrylate et le triméthacrylate du glycérol tripropoxylé, le triacrylate, le triméthacrylate, le tétraacrylate et le tétraméthacrylate du pentaérythritol tétraéthoxylé et leurs mélanges en toutes proportions. Le monomère de copolymérisation le plus utilisé est le styrène.

On ajoute au polyester insaturé et au monomère copolymérisable, au moment de l'emploi, au moins un agent capable de former des radicaux libres, choisi selon la température de durcissement requise en gardant à l'esprit les températures rencontrées dans le procédé de moulage ultérieur. Cet agent, par chauffage au moment de la mise en forme, déclenche la réticulation de l'ensemble. Comme agents appropriés, on peut citer entre autres des peroxydes organiques, peroxydicarbonates et peroxyesters tels que le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde de butyle tertiaire, le peroxyde de butyle tertiaire, le peroxyde de dicumyle, le 2,2 bis (ter-butyl-peroxy)butane, le paracétal, le 1,1-bis (t-butylperoxy) 3,3,5-triméthyl cyclohexane, le perbenzoate de butyle tertiaire, le peroxyoctoate de butyle tertiaire, le ter-butyl peroxy isopropylcarbonate, le perisononanoate de butyle tertiaire, le permaléinate de butyle tertiaire, le peracétal cyclique, le 2,5-diméthyl-2,5-bis (2-éthylhexolperoxy) hexane, le peroxyde de méthyléthylcétone, le peroxyoctoate de tertioamyle, le 2,5-diperoxyoctoate ou

encore le peroxyde de 2,4-pentanedione. On peut également citer l'azobisisobutyronitrile et l'octoate de cobalt.

D'autres additifs peuvent être incorporés aux polyesters insaturés, comme :

- 5 - des agents internes de démoulage, tels que, notamment, un sel d'acide gras et de métal alcalin ou alcalino-terreux ou de zinc, comme par exemple les stéarates de zinc, de calcium, de lithium, de baryum et de magnésium, ainsi que le sel de calcium de l'acide montanique ;
- 10 - des matières thermoplastiques permettant de réduire le retrait au moulage, telles que notamment un copolymère de méthacrylate de méthyle avec des quantités mineures d'un ou plusieurs comonomères choisis par exemple parmi
- 15 méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le styrène, l'acide méthacrylique et le méthylol acrylamide ; on peut également citer le polyéthylène, le polystyrène, la polycaprolactone, les polyesters saturés et le
- 20 polyacétate de vinyle ;
- des agents thixotropiques, tels que la silice colloïdale ou l'argile pyrolysée ;
- une quantité efficace d'au moins un inhibiteur de
- 25 réticulation, tel que notamment la phénothiazine, l'éther méthylique de l'hydroquinone, la N,N-diéthylhydroxylamine, le nitrobenzène, le di-tertio-butylcatéchol, l'hydroquinone, le p-anilinophénol, le phosphite de di-(2-éthylhexyl)-octylphényle, le 2,5-ditertiobutyl-4-hydroxytoluène, le bleu de méthylène et
- 30 leurs mélanges en toutes proportions ;
- au moins un retardateur de flamme, tel qu'un hydrate d'alumine ;
- au moins un pigment organique ou minéral ;
- au moins un agent d'épaississement, tel qu'un oxyde ou
- 35 hydroxyde alcalino-terreux.

Dans ce qui suit, on entend par "résine polyester", le mélange du polyester insaturé, du monomère de copolymérisation et du catalyseur avec les additifs éventuels.

A partir de la résine polyester, on réalise ensuite
5 des compositions de moulage formulées et mises en oeuvre selon le type de pièce que l'on veut obtenir, par exemple selon l'une des techniques exposées ci-après.

On peut tout d'abord citer les compositions de moulage en masse, à base de résine polyester, de fibres de
10 verre courtes, c'est-à-dire de longueur au plus égale à 15 mm environ (pouvant être remplacées entièrement ou partiellement par des fibres de carbone, des fibres organiques synthétiques ou des fibres naturelles comme du jute ou de la bourre de coton), et de charges minérales pulvérulentes, présentes à
15 raison de 25 à 300 parties environ en poids pour 100 parties en poids de résine polyester, telles que du carbonate de calcium naturel ou précipité, de la silice, du kaolin, de la dolomite, du talc, des barytes, de l'hydrate d'alumine. Ces compositions sont obtenues par malaxage de leurs
20 constituants, conduisant à une pâte qui doit être homogène. Une fois formée, cette pâte est, en règle générale, adressée à un outil de formatage, tel qu'une calibreuse à piston, qui permet de la placer sous la forme d'un boudin qui est coupé à des intervalles déterminés pour obtenir des blocs ou doses.
25 Ces doses sont destinées à être introduites dans des systèmes de préchargement, par exemple, du type à godets, de machines de moulage par injection. A ce stade, il peut se présenter des doses, morceaux ou grumeaux de pâte que l'on doit mettre au rebut, par exemple pour défaut de qualité. Ces déchets
30 sont du type non copolymérisé (non réticulé).

Les doses de pâte satisfaisantes sont alors soumises aux opérations désirées de moulage par injection, avec application d'un chauffage et d'une compression. Sur les pièces moulées, on exécute une opération d'ébavurage,
35 produisant des déchets à l'état copolymérisé (réticulé).

Enfin, les pièces en fin de vie, mises au rebut, constituent elles aussi des déchets à l'état copolymérisé (réticulé).

On peut également citer la technique de moulage par transfert de résine, suivant laquelle des mats de verre sont imprégnés par de la résine polyester éventuellement chargée et soumis à une compression sous chauffage. Les pièces doivent ensuite être soumises à un ébavurage et à un détourage, ou à des évidements, ce qui produit les déchets correspondants, à l'état copolymérisé (réticulé). De la même façon que précédemment, les pièces après utilisation, se trouvant en fin de vie, constituent aussi des déchets à l'état copolymérisé (réticulé).

La technique de projection simultanée d'une formulation de résine, de charge(s) et de fibres est par ailleurs utilisée pour fabriquer des pièces de type coques de bateaux. Les pièces comportant des défauts de fabrication, ainsi que celles en fin de vie, constituent des déchets à l'état copolymérisé (réticulé).

On peut enfin citer les compositions de moulage en feuilles, mélanges de résine et de charges minérales en poudre, dont on imprègne des fibres, généralement des fibres de verre longues, c'est-à-dire de longueur au moins égale à 25 mm environ, en continu, sur tapis roulant. Ces mélanges contiennent éventuellement un agent mûrissant (charge active), tel que de la magnésie, permettant d'augmenter la viscosité de la résine. Les déchets de cette imprégnation constituent des déchets à l'état non-copolymérisé (non-réticulé). Ces compositions sont ensuite transformées par compression sous chauffage en pièces semi-finies de type plaques. Avant compression, celles-ci peuvent nécessiter des découpes, donnant alors naissance à des déchets non-copolymérisés (non-réticulés). Quant aux pièces finies, celles non conformes aux spécifications sont mises au rebut comme déchets copolymérisés (réticulés). Celles en fin de vie appartiennent aussi à cette dernière catégorie de déchets.

Par souci écologique et par intérêt économique dans la perspective d'une récupération de matières premières, la Société Déposante a étudié la dégradation des polyesters insaturés par la voie enzymatique, cette voie étant
5 avantageuse du point de vue de la mise en oeuvre et des économies d'énergie. La présente invention concrétise le résultat de ces recherches.

Il n'était pas évident pour l'homme du métier spécialiste des polyesters insaturés thermodurcissables, que
10 des enzymes, même celles connues pour dégrader des polyesters thermoplastiques, aliphatiques saturés ou aromatiques, puissent avoir une action sur des polyesters insaturés, à l'état non-copolymérisé (non-réticulé) et/ou à l'état copolymérisé (réticulé).

La présente invention a donc d'abord pour objet un
15 procédé de dégradation de déchets de polyesters insaturés, constitués par des mélanges obtenus comme rebuts de fabrication à l'état non-copolymérisé, de polyester insaturé, d'au moins un monomère de réticulation, d'au moins un
20 catalyseur de formation de radicaux libres, et, le cas échéant d'au moins une charge minérale et/ou d'au moins un agent de renforcement de type fibre et/ou des additifs et adjuvants normalement utilisés dans les compositions de moulage à base de polyesters insaturés, ou encore par ces
25 mêmes mélanges, chargés et renforcés, à l'état copolymérisé, obtenus comme rebuts de fabrication, pièces défectueuses ou pièces en fin de vie, caractérisé par le fait que l'on réduit les déchets à traiter en petites particules, que l'on met en suspension les déchets divisés dans un milieu comprenant de
30 l'eau et/ou au moins un alcool, et que l'on conduit la réaction de ces déchets avec l'eau et/ou le (ou les) alcool(s) en présence, comme catalyseur, d'au moins une enzyme dont le site actif reconnaît la fonction ester du (ou des) polyester(s) soumis au traitement dans le milieu de
35 traitement, jusqu'à obtention de produits de masse moléculaire faible, à nouveau utilisables dans des applications classiques.

A la première étape, on désagrège, notamment par broyage, les déchets à l'état non-copolymérisé en petites particules d'une dimension généralement comprise entre 0,01 et 50 mm environ, en particulier entre 0,1 et 10 mm environ, et l'on broie les déchets à l'état copolymérisé pour obtenir des petites particules d'une dimension généralement de l'ordre de 50 à 1000 μm , en particulier de l'ordre de 100 à 500 μm .

L'alcool utilisé pour conduire l'alcoolyse est choisi notamment parmi les alcanols en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaires ou ramifiés. Des exemples préférés sont le méthanol et l'éthanol.

On peut également ajouter au milieu de suspension au moins un solvant à caractère polaire, ne dégradant pas l'enzyme utilisée, miscible avec ledit milieu de suspension, pouvant provoquer un gonflement des déchets divisés de polyester insaturé, notamment dans le cas où ils sont à l'état copolymérisé, et pouvant le cas échéant solubiliser au moins l'un parmi le polyester insaturé de départ et les produits de dégradation. Parmi les solvants utilisables à cet effet, on peut citer le toluène, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane.

On met généralement en oeuvre une quantité de 1 à 50% en poids de déchets divisés par rapport au poids total de la suspension, incluant par conséquent les solvants supplémentaires s'ils sont présents. On peut citer une quantité comprise de préférence entre 5% et 20% en poids, par exemple de l'ordre de 10% en poids de déchets divisés par rapport au poids total de la suspension.

Pour des raisons de commodité et de coût, on utilise de préférence l'eau pour conduire le procédé de dégradation selon l'invention. Toutefois, on peut aussi bien utiliser un mélange eau-alcool. On utilise alors une quantité pondérale d'alcool telle que, si celui-ci était utilisé seul comme réactif de dégradation, il serait présent à raison de 2 à 6 fois environ le poids du polyester dans le déchet divisé. On peut indiquer que le polyester insaturé

est de préférence présent à raison de 20% à 50% environ en poids généralement au sein du déchet divisé.

A titre d'exemples d'enzymes utilisables pour la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, on peut citer les lipases, lesquelles peuvent être d'origines diverses, par exemple d'origine fongique, bactérienne, animale. Comme lipases d'origine bactérienne, on peut citer les lipases de Chromobacterium viscosum, d'Aspergillus niger, de Mucor miehi, de Rhizopus arrhizus, de Candida cylindracea, de Pseudomonas species, de Rhizopus delemar, de Mucor javanicus, de Pseudomonas fluorescens. Comme lipase d'origine animale, on peut citer la lipase de pancréas de porc.

D'une manière générale, on utilise environ 2000 à 10 000 unités actives d'enzyme par gramme de polyester insaturé contenu dans le déchet à dégrader. 1 unité active est la quantité qui libère 1 microéquivalent d'acide gras à partir d'un triglycéride en 1 heure à pH 7,7 à 37°C, le triglycéride étant indiqué dans chaque cas par le fournisseur de l'enzyme employée. Ainsi, dans le cas de la lipase de Chromobacterium viscosum, mise en oeuvre dans les Exemples ci-après, l'activité est donnée comme pouvant varier de 2000 à 8000 unités par mg de protéine en utilisant l'huile d'olive comme substrat.

Par ailleurs, on conduit avantageusement l'hydrolyse ou l'alcoolyse à une température ne dépassant pas la valeur à laquelle l'enzyme utilisée se déstabiliserait, et pendant un laps de temps suffisant pour obtenir les produits de masse moléculaire faible (c'est-à-dire principalement comprise entre 150 et 350 environ) recherchés. Dans le cas du traitement de déchets à l'état non-copolymérisé, on peut aller jusqu'à obtenir des espèces intermédiaires oligomères choisies parmi les α,ω -diacides ou sels, α -acides ω -alcools ou α,ω -diols, voire l'acide ou sel ou l'alcool du polyester insaturé. On note cependant que l'hydrolyse ou l'alcoolyse poussée du poly(fumarate de propanediyle-1,2) permet de parvenir au propane diol-1,2 et à l'acide fumarique ou l'un de ses sels, et non à l'anhydride maléique mis en oeuvre

initialement. Les sels proviennent des carbonates ayant été utilisés comme charges.

Ainsi, on conduit l'hydrolyse à une température ne dépassant pas environ 40°C, et l'alcoolyse, à une température
5 ne dépassant pas environ 50°C, notamment dans le cas où les enzymes utilisées sont celles indiquées comme préférées ci-dessus.

Dans le cas de l'hydrolyse, on stabilise le pH à une valeur correspondant au pH optimum de l'enzyme utilisée.
10 Dans le cas de lipases, ce pH est compris entre 6 et 8 environ. La régulation s'effectue simplement par addition d'une base. Au début de la réaction, on peut introduire un tampon, mais il est plus facile d'ajouter périodiquement une base pour stabiliser la valeur du pH. Dans le cas de déchets
15 de pièces en polyesters chargés, il est moins nécessaire de réguler le pH en raison de la présence de charges telles que les carbonates, à moins que l'on ne souhaite accélérer la réaction.

Pour mieux illustrer l'objet de la présente
20 invention, on va en décrire ci-après, à titre indicatif et non limitatif, plusieurs exemples de réalisation. Dans ces exemples, les masses molaires moyennes en nombre sont données en équivalents polystyrène et les pourcentages sont donnés en poids sauf indication contraire.

25 L'Exemple 1 concerne l'hydrolyse enzymatique du poly(fumarate de propanediyle-1,2), les Exemples 2 à 4, l'alcoolyse enzymatique de ce polyester par l'éthanol, les Exemples 5 et 6, l'hydrolyse enzymatique de déchets respectivement de SMC et de BMC, à l'état non copolymérisé,
30 et les Exemples 7 et 8, l'hydrolyse enzymatique de polyesters ayant réagi avec l'azobisisobutyronitrile, respectivement sans styrène et en présence de styrène.

Exemple 1

Du poly(fumarate de propanediyle-1,2) (2 g),
35 présentant une masse molaire moyenne en nombre de 2500 mg/mole en équivalent polystyrène a été mis en

suspension dans 20 ml de tampon phosphate pH 7,8, en présence de 2,8 mg de lipase de Chromobacterium viscosum (n° L0763 marque Sigma), soit 3580 unités actives par gramme de polyester insaturé contenu dans ledit déchet, à une température de 35°C. On a laissé agir la lipase pendant 48 heures, en régulant le pH à la valeur constante de 7,8 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2,50 moles/litre. Au bout de ces 48 heures, le milieu comprend une suspension, sans résidu solide.

En vue de l'analyse de ce milieu à un moment choisi, la suspension est acidifiée avec HCl concentré jusqu'à pH 1. On obtient alors une suspension de particules solides dans une phase aqueuse, que l'on soumet à une centrifugation pour séparer, d'une part, un solide que l'on sèche pendant 2 heures à 50°C, que l'on remet en solution dans le tétrahydrofuranne (solution de fraction A), et, d'autre part, une phase aqueuse que l'on fait évaporer pour récupérer un résidu que l'on place en solution dans le tétrahydrofuranne (solution de fraction B).

Les résultats d'une GPC conduite dans les conditions suivantes :

Colonne : Pl Gel 50 + 100 Å

Eluant : Tétrahydrofuranne

Débit : 1 ml min⁻¹

sont les suivants (prélèvement de la suspension à 11 jours):

- chromatogramme 1 : résine de polyester de départ :
 $\overline{Mn}=2500$,
- chromatogramme 2 : fraction A : $\overline{Mn} = 950$, cette fraction représentant 1,8% des produits totaux de dégradation,
- chromatogramme 3 : fraction B : $\overline{Mn} = 250$, cette fraction représentant 76,7% des produits totaux de la dégradation.

On constate que la somme des deux pourcentages ci-dessus ne donne pas 100% ; la raison en est qu'il se forme un azéotrope entre l'eau et le propanediol-1,2.

Une analyse RMN ^1H dans l'acétone d_6 a confirmé les résultats obtenus en GPC.

On observe donc qu'il s'est produit une hydrolyse totale en deux jours de réaction.

5 A titre de comparaison, on peut indiquer que, dans des conditions expérimentales identiques de température, le traitement du polyester insaturé de départ par une solution aqueuse de soude à 2,5 moles/litre a conduit à la disparition totale du résidu, non plus en l'espace de 2 jours, mais après
10 une semaine.

Dans le cas où l'on n'asservit pas la valeur du pH à 7,8 tout au cours de la réaction d'hydrolyse, on note un effet catalytique marqué de l'enzyme puisque 35% de la résine de polyester insaturé de départ disparaissent dès le
15 premier jour. Toutefois, on observe la présence d'un résidu, et le pH diminuant, il se produit un blocage de l'activité enzymatique.

Exemple 2

Le même poly(fumarate de propanediyle-1,2) (2 g)
20 est mis en suspension dans 6 g d'éthanol et du complément à 100 ml d'acétonitrile, en présence de 6 g de lipase de pancréas de porc à 40°C, sous agitation. Trois prélèvements sont effectués à $t = 5, 12$ et 26 jours.

On a caractérisé ces prélèvements ainsi que le
25 poly(fumarate de propanediyle-1,2) par chromatographie GPC :

Colonne : Pl Gel 50 + 100 Å

Eluant : Tétrahydrofuranne

Débit : 0,8 ml.min $^{-1}$.

La comparaison avec le poly(fumarate de propane-
30 diyle-1,2) initial permet de mettre en évidence une évolution de la distribution des masses molaires du polyester. On constate en effet une augmentation des pics situés vers les faibles masses, au détriment du pic principal situé en limite d'exclusion. De plus, en injectant du propanediol-1,2 et du

fumarate de diéthyle purs, on a pu attribuer les deux pics correspondants aux temps d'élution les plus longs.

Afin de comparer quantitativement les chromatogrammes, la surface des pics définis ci-après 1, 2 et 3 (produit isomoléculaire) a été rapportée à celle du pic 4 situé en limite d'exclusion. Les valeurs des surfaces normalisées sont rassemblées dans le Tableau I.

Tableau I

Temps (jours)	Pic 1 propanediol-1,2	Pic 2 fumarate de diéthyle	Pic 3 oligomères*
5	0,014	0,099	0,225
12	0,066	0,226	0,377
26	0,184	0,673	0,714

* Oligomères représentant le premier produit issu de la dégradation qui n'est pas du monomère.

Exemple 3

On a conduit la même réaction qu'à l'Exemple 2, en remplaçant l'acétonitrile par le toluène. La comparaison des chromatogrammes correspondants au prélèvement après 5 jours de réaction montre qualitativement qu'il y a de plus faibles masses (et en particulier de propanediyle-1,2 et de fumarate de diéthyle).

Les valeurs des surfaces normalisées sont rassemblées dans le Tableau II.

Tableau II

Temps (jours)	Pic 1 propanediol-1,2	Pic 2 fumarate de diéthyle	Pic 3 oligomères
5	0,013	0,200	0,293

Exemple 4

On a conduit la même réaction qu'à l'Exemple 3, en remplaçant successivement la lipase de pancréas de porc par les lipases d'Aspergillus niger, de Candida cylindracea et de

5 Mucor miehei.

Une analyse par chromatographie dans les mêmes conditions qu'à l'Exemple 2 a été conduite et les valeurs correspondantes sont rapportées dans le Tableau III :

Tableau III

10	Catalyseur (temps)	Pic 1 Propane- diol-1,2	Pic 2 Fumarate de diéthyle	Pic 3 Oligomères
	Lipase d' <u>Aspergillus niger</u> (15 jours)	0,018	0,125	0,089
15	Lipase de <u>Candida cylindracea</u> (15 jours)	0,017	0,136	0,085
	Lipase de pancréas de porc (5 jours)	0,014	0,113	0,211
20	Lipase de <u>Mucor miehei</u> (5 jours)	0,35	0,575	0,45

La réaction d'alcoolyse pour ce dernier système (lipase de Mucor miehei) a été suivie plus avant, l'analyse

25 par chromatographie dans les mêmes conditions que précédemment, ayant donné les résultats rapportés dans le Tableau IV :

Tableau IV

Temps (jours)	Pic 1 Propane- diol-1,2	Pic 2 Fumarate de diéthyle	Pic 3 Oligomères
5	0,35	0,575	0,45
11	0,606	1,485	0,545

Exemple 5

2 g d'un déchet de composition moulable en feuille, à l'état non copolymérisé (fraction soluble dans CH_2Cl_2 : 10% en poids) ayant la composition suivante :

10	-	poly(fumarate de propanediyle-1,2)	40
	-	carbonate de calcium	220
	-	additif anti-retrait (polyacétate de vinyle) ..	15
	-	agent de mûrissement (magnésie)	1,5
	-	fibres de verre	130
15	-	styrène	45

a été mis en suspension dans 20 ml de tampon phosphate pH 7,8 en présence de 2,8 mg de lipase de Chromobacterium viscosum (n° L0763 marque Sigma), à une température de 40°C. On a laissé agir la lipase pendant 7 jours sans qu'il ne soit
 20 nécessaire de réguler le pH vu la présence de carbonate de calcium.

En vue de l'analyse du milieu obtenu, la suspension est séparée par centrifugation en une phase organique contenant le résidu de la résine de polyester, des fibres et
 25 des charges, et une phase aqueuse. La phase organique est solubilisée dans CH_2Cl_2 (lavage 3 fois), puis soumises à une évaporation de CH_2Cl_2 , et à une solubilisation dans le THF (fraction A). La phase aqueuse est soumise à une évaporation du tampon et solubilisée dans le THF (fraction B).

Les résultats (confirmés par RMN du proton) d'une GPC conduite dans les conditions suivantes :

Colonne : Pl Gel 100 + 50 Å

Eluant : Tétrahydrofuranne

5 Débit : 1 ml min⁻¹

sont les suivants :

- chromatogramme 1 : résine de polyester de départ :
Mn = 2650
- 10 - chromatogramme 2 : fraction A = Mn = 480,
cette fraction représentant 10,6%
des produits totaux de dégradation
- 15 - chromatogramme 3 : fraction B = Mn = 300, cette
fraction représentant 89,4% des
produits de dégradation.

Exemple 6

On a reproduit l'exemple 5, en utilisant un déchet
20 de composition moulable en masse (à l'état non réticulé) de
composition :

- poly(fumarate de propanediyle-1,2) 40
 - carbonate de calcium 260
 - additif anti-retrait (polyacétate de vinyle) .. 15
 - 25 - fibres de verre 90
 - styrène 45
- (fraction soluble dans CH₂Cl₂ : 10%).

Les résultats (confirmés par RMN du proton) d'une GPC conduite dans les mêmes conditions sont les suivants :

- 30 - chromatogramme 1 : poly (fumarate de propanediyle) de
la composition : Mn = 2500
- chromatogramme 2 : fraction A représentant 24,1%
des produits totaux de dégradation
- 35 - chromatogramme 3 : fraction B = Mn = 280, cette
fraction représentant 75,9% des
produits de dégradation.

Exemple 7

On a conduit, à 60°C, pendant 4 heures, la réaction de 20 g de poly(fumarate de propanediyle-1,2) (\overline{Mn} = 2500),
5 dilué dans 16 g d'acétate d'éthyle, avec 0,5% d'azobisisobutyronitrile (AIBN), puis on fait évaporer le solvant pendant 16 heures, à 50°C, dans une étuve à vide.

La caractérisation en DSC du pourcentage des doubles liaisons de polyester ayant réagi sous l'action de
10 l'AIBN, a donné la valeur de 14,6%.

En vue de l'analyse, la suspension obtenue est acidifiée avec HCl concentré jusqu'à pH 1. On obtient alors une suspension de particules solides dans une phase aqueuse que l'on soumet à une centrifugation pour séparer, d'une
15 part, un solide insoluble dans le tétrahydrofuranne, que l'on pèse, ce qui permet de trouver une perte de masse de 98%, et, d'autre part, une phase aqueuse que l'on fait évaporer pour récupérer un résidu que l'on place en solution dans le tétrahydrofuranne. Une chromatographie de cette fraction a
20 été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. Comme résultat, on a trouvé que cette fraction présentait une \overline{Mn} de 280.

Exemple 8

25 On a procédé comme à l'Exemple 7 en utilisant, à la place du poly(fumarate de propanediyle-1,2), un mélange de 95% de poly(fumarate de propanediyle-1,2) et de 5% de styrène.

On a conduit les mêmes analyses qu'à l'Exemple 7 et
30 trouvé un pourcentage de doubles liaisons de polyester ayant réagi de 34%. La perte de masse observée est de 55%. Une chromatographie de la fraction soluble dans le tétrahydrofuranne a montré que cette fraction avait une \overline{Mn} de 230 et
35 représentait 47% des produits de dégradation. L'autre fraction, insoluble dans le tétrahydrofuranne, représentant 45% des produits de dégradation, on pense que du propanediol est perdu en même temps que l'évaporation de l'eau.

REVENDICATIONS

1 - Procédé de dégradation de déchets de polyesters insaturés, constitués par des mélanges à l'état non-copolymérisé, obtenus comme rebuts de fabrication, de
5 polyester insaturé, d'au moins un monomère de réticulation, d'au moins un catalyseur de formation de radicaux libres, et, le cas échéant d'au moins une charge minérale et/ou d'au moins un agent de renforcement de type fibre et/ou des additifs et adjuvants normalement utilisés dans les
10 compositions de moulage à base de polyesters insaturés, ou encore par ces mêmes mélanges, chargés et renforcés, à l'état copolymérisé, obtenus comme rebuts, pièces défectueuses ou pièces en fin de vie, caractérisé par le fait que l'on réduit les déchets à traiter en petites particules, que l'on met en
15 suspension les déchets divisés dans un milieu comprenant de l'eau et/ou au moins un alcool, et que l'on conduit la réaction de ces déchets avec l'eau et/ou le (ou les) alcool(s) en présence, comme catalyseur, d'au moins une enzyme dont le site actif reconnaît la fonction ester du (ou
20 des) polyester(s) soumis au traitement dans le milieu de traitement, jusqu'à obtention de produits de masse moléculaire faible, à nouveau utilisables dans des applications classiques.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé
25 par le fait que l'on désagrége les déchets à l'état non copolymérisé en petites particules d'une dimension de 0,01 à 50 mm, et l'on broie les déchets à l'état copolymérisé en petites particules d'une dimension de 50 à 1000 μm .

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2,
30 caractérisé par le fait que l'on choisit l'alcool parmi les alcanols en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaires ou ramifiés.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on ajoute au milieu de suspension au moins un solvant à caractère polaire, ne
35 dégradant pas l'enzyme utilisée, miscible avec ledit milieu de suspension, pouvant provoquer un gonflement des déchets divisés de polyester insaturé, notamment dans le cas où ils

sont à l'état copolymérisé, et pouvant le cas échéant solubiliser au moins l'un parmi le polyester insaturé de départ et les produits de dégradation.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on choisit le solvant parmi le toluène, l'acétonitrile, l'acétone et le dichlorométhane.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre une quantité de 1 à 50% en poids de déchets divisés par rapport au poids total de la suspension.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on utilise un mélange eau-alcool, avec une quantité pondérale d'alcool telle que, si celui-ci était utilisé seul comme réactif de dégradation, il serait présent à raison de 2 à 6 fois le poids du polyester à l'état copolymérisé ou non contenu dans le déchet divisé.

8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'on utilise, comme enzyme, au moins une lipase choisie notamment parmi les lipases de Chromobacterium viscosum, d'Aspergillus niger, de Mucor miehi, de Rhizopus arrhizus, de Candida cylindracea, de Pseudomonas species, de Rhizopus delemar, de Mucor javanicus, de Pseudomonas fluorescens, et la lipase de pancréas de porc.

9 - Procédé selon l'une des revendication 1 à 8, caractérisé par le fait qu'on utilise de 2000 à 10 000 unités actives d'enzyme par gramme de polyester insaturé contenu dans le déchet divisé.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on conduit l'hydrolyse à une température ne dépassant pas 40 °C, en stabilisant au besoin le pH à une valeur correspondant au pH optimum de l'enzyme utilisée, et l'alcoolyse, à une température ne dépassant pas 50°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/FR 94/00590

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C08J11/10 C08J11/24 //C08L67:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 C08J A61K C12N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,92 04392 (HOLMES M.J. ET AL) 19 March 1992 cited in the application see claims 1-3,8-10 see page 1, line 19 - line 22 see page 3, line 33 - page 4, line 12 see page 7, line 19 - line 23 see page 8, line 18 - line 25 see page 9, line 16 - line 19 see example 17 ---	1,8
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-60144Y[34] & JP,A,52 082 773 (AGENCY OF IND. SCI. TECH.) 11 July 1977 cited in the application see abstract --- -/--	1,8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 1994

Date of mailing of the international search report

- 4. 08. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/FR 94/00590

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 722 948 (SANDERSON J.E.) 2 February 1988 cited in the application see claim 1 ---	1,8
A	EP,A,0 502 194 (TOPPAN PRINTIG CO. LTD.) 9 September 1992 see claim 1 see page 26, line 20 - page 29, line 26 see page 40, line 50 - page 41, line 31; table 1 see page 41, line 47 - line 49 ---	1
A	WO,A,91 15520 (IMPERIAL CHEM. IND. PLC.) 17 October 1991 see claims 1,3 -----	1,8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/00590

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-9204392	19-03-92	AU-A- 8525691	30-03-92
		CA-A- 2091165	08-03-92
		EP-A- 0547126	23-06-93
		JP-T- 6503369	14-04-94
		AU-A- 1443992	02-11-92
		CA-A- 2107106	29-09-92
		WO-A- 9217436	15-10-92
		EP-A- 0577659	12-01-94

US-A-4722948	02-02-88	NONE	

EP-A-0502194	09-09-92	WO-A- 9206127	16-04-92
		JP-A- 5086103	06-04-93
		US-A- 5208316	04-05-93

WO-A-9115520	17-10-91	AU-B- 637219	20-05-93
		AU-A- 7549691	30-10-91
		EP-A- 0522094	13-01-93

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema internationale No
PCT/FR 94/00590A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 5 C08J11/10 C08J11/24 //C08L67:06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 5 C08J A61K C12N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO,A,92 04392 (HOLMES M.J. ET AL) 19 Mars 1992 cité dans la demande voir revendications 1-3,8-10 voir page 1, ligne 19 - ligne 22 voir page 3, ligne 33 - page 4, ligne 12 voir page 7, ligne 19 - ligne 23 voir page 8, ligne 18 - ligne 25 voir page 9, ligne 16 - ligne 19 voir exemple 17 ---	1,8
Y	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-60144Y[34] & JP,A,52 082 773 (AGENCY OF IND. SCI. TECH.) 11 Juillet 1977 cité dans la demande voir abrégé --- -/-	1,8

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- 'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- 'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- 'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- 'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- 'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- 'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- 'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- '&' document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

21 Juillet 1994

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

- 4. 08. 94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Niaounakis, M

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US,A,4 722 948 (SANDERSON J.E.) 2 Février 1988 cité dans la demande voir revendication 1 ---	1,8
A	EP,A,0 502 194 (TOPPAN PRINTIG CO. LTD.) 9 Septembre 1992 voir revendication 1 voir page 26, ligne 20 - page 29, ligne 26 voir page 40, ligne 50 - page 41, ligne 31; tableau 1 voir page 41, ligne 47 - ligne 49 ---	1
A	WO,A,91 15520 (IMPERIAL CHEM. IND. PLC.) 17 Octobre 1991 voir revendications 1,3 -----	1,8

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dema internationale No

PCT/FR 94/00590

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-9204392	19-03-92	AU-A- 8525691	30-03-92
		CA-A- 2091165	08-03-92
		EP-A- 0547126	23-06-93
		JP-T- 6503369	14-04-94
		AU-A- 1443992	02-11-92
		CA-A- 2107106	29-09-92
		WO-A- 9217436	15-10-92
		EP-A- 0577659	12-01-94

US-A-4722948	02-02-88	AUCUN	

EP-A-0502194	09-09-92	WO-A- 9206127	16-04-92
		JP-A- 5086103	06-04-93
		US-A- 5208316	04-05-93

WO-A-9115520	17-10-91	AU-B- 637219	20-05-93
		AU-A- 7549691	30-10-91
		EP-A- 0522094	13-01-93

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)